

University of Groningen

## Energy transport and plasmon dispersion in linear arrays of metal nanoparticles

Compaijen, Paul Jasper

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

2016

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Compaijen, P. J. (2016). *Energy transport and plasmon dispersion in linear arrays of metal nanoparticles*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

# Samenvatting

Het bestuderen en manipuleren van licht speelt al vele eeuwen een belangrijke rol in wetenschappelijke en technologische ontwikkeling. Met de opkomst van de nanotechnologie, ontstond ook de wens om licht op de nanometerschaal te kunnen beïnvloeden. Dit biedt onder andere de mogelijkheid om de communicatie binnenin en tussen computerchips enorm te versnellen. Het blijkt echter dat de traditionele technieken om licht te sturen, met spiegels en lenzen, niet langer werken voor deze kleine afmetingen. Nano-optica is het vakgebied dat zich bezig houdt met het ontwikkelen van technieken om ook op deze lengteschaal licht te kunnen manipuleren. Een belangrijke bouwsteen in dit vakgebied is een keten van metalen nanodeeltjes. Dit systeem biedt namelijk de mogelijkheid om optische signalen te kunnen geleiden op de nanometerschaal. De onderliggende fysica van dit proces blijkt echter niet triviaal, alsook de invloed van externe factoren. In dit proefschrift hebben wij een theoretisch model ontwikkeld om berekeningen te kunnen doen aan ketens van metalen nanodeeltjes en de belangrijke natuurkundige aspecten van dit systeem te kunnen extraheren.

## Sub-diffractie optica

Een bekend voorbeeld van de manipulatie van licht is de optische microscoop. Met een microscoop is het mogelijk om voorwerpen te bekijken die zo klein zijn dat we ze met ons blote oog niet kunnen zien. In de meeste gevallen zit er een lamp onder het preparaat en als we door de microscoop kijken zien we feitelijk het licht dat verstrooid wordt door het object dat we willen bestuderen. Een slimme samenstelling van lenzen maakt het mogelijk om het beeld van een ob-

ject te vergroten en te focuseren. Het probleem van traditionele optica kan eenvoudig geïllustreerd worden aan de hand van het volgende voorbeeld. Stel dat we door een microscoop naar twee voorwerpen kijken en de afstand tussen deze voorwerpen steeds iets kleiner maken. Op het beeld dat de microscoop vormt zien we dan twee vergrootte objecten die steeds dichterbij elkaar komen. Op een gegeven moment zal de afstand tussen de voorwerpen zo klein zijn dat we geen twee afzonderlijke objecten meer waarnemen, maar dat het één groot object lijkt. Dit betekent dat de afstand tussen de voorwerpen kleiner is dan het oplossend vermogen (de resolutie) van de microscoop. Meestal kan de resolutie verhoogd worden door een sterkere lens te gebruiken. Echter, er blijkt een fundamentele grens te zijn aan de resolutie van een optische microscoop, en dus aan de afstand tussen de twee voorwerpen waarbij ze nog te onderscheiden zijn. De reden hiervoor is de verstrooiing van licht rond de objecten. Een verstrooiingspatroon heeft een bepaalde minimale omvang en als de patronen van beide objecten voldoende overlappen, kunnen ze niet meer onderscheiden worden. Dit geeft een fundamentele limiet aan de resolutie van een optische microscoop, de zogenaamde diffractielimiet.

Voor zichtbaar licht is de diffractielimiet van de orde van 100 nanometer, dat wil zeggen 100 miljardste van een meter, oftewel één duizendste van de dikte van een haar! Hoewel het dus om een ontzettend kleine afstand gaat, is deze nog steeds groot in vergelijking met de hedendaagse nanotechnologie. De kleinste structuur op een moderne computerchip is slechts 14 nanometer. Afgelopen jaren is de snelheid van computers toegenomen door steeds meer en kleinere transistoren op een chip te plaatsen. Tegenwoordig is de limiterende factor voor de snelheid van computers de communicatiesnelheid tussen en binnenin computerchips en om de volgende stap te kunnen maken moet die communicatie verbeterd worden. Potentieel zou dit probleem opgelost kunnen worden door gebruik te maken van optische communicatie, zoals bijvoorbeeld gebeurd met glasvezelkabels voor breedband internet. Echter, om dit te kunnen bewerkstelligen moet er een alternatief gezocht worden voor glasvezelkabels, met afmetingen die vergelijkbaar zijn met die van elektronische componenten. Dit betekent dat er technieken nodig zijn waarmee licht gemanipuleerd kan worden op een lengteschaal ver beneden de golflengte van het licht.

Interessant genoeg geeft nanotechnologie ons niet alleen een limiet voor het gebruik van traditionele optische technieken, maar biedt het ook fascinerende nieuwe mogelijkheden om licht te manipuleren. Door materialen op de nanome-

terschaal op te bouwen en samenstellen, kunnen materialen gemaakt worden met optische eigenschappen die voorheen niet mogelijk waren, bijvoorbeeld een negatieve brekingsindex. Deze 'nieuwe' materialen worden ook wel metamaterialen genoemd. Belangrijke bouwstenen van deze materialen zijn metalen oppervlakken en metalen nanodeeltjes. De optische reactie van dit soort structuren kan zeer sterk zijn door de aanwezigheid van zogenaamde oppervlakte plasmonen. Dit zijn resonante, collectieve oscillaties van de vrije elektronen van het metaal. Deze resonanties hebben typisch een frequentie in de buurt van zichtbaar licht en kunnen worden aangeslagen op het oppervlak van een metaal.

Een bekend voorbeeld van een materiaal met een sterke plasmonische optische respons is een metalen nanodeeltje. Als het deeltje wordt beschenen met licht dat een frequentie heeft die dicht bij de frequentie van de plasmonresonantie ligt, wordt veel energie van het licht geabsorbeerd en omgezet in een oscillatiebeweging van de elektronen in het deeltje. De diameter van metalen nanodeeltjes ligt typisch tussen de 20 en 100 nm, veel kleiner dan de golflengte. Door gebruik te maken van metalen nanodeeltjes kan licht dus worden omgezet in iets dat met dezelfde hoge frequentie oscilleert, maar een omvang heeft die veel kleiner is de golflengte van het licht. Dit soort nanodeeltjes hebben niet alleen een sterke wisselwerking met licht, ze hebben ook een sterke interactie met elkaar. Dit betekent dat het plasmon van het ene deeltje, een plasmon in een nabijgelegen deeltje kan aanslaan. Als we een keten maken van metalen nanodeeltjes en het eerste deeltje aanstralen, dan kan er dus een plasmonsignaal door de keten gaan lopen. Het voordeel van de hoge frequentie van licht blijft behouden, maar de omvang wordt niet langer beperkt door de diffractielimiet. Daardoor is een plasmonische keten een potentiële kandidaat voor een nanometerschaal alternatief voor een optische fiber. Dit soort ketens vormen het onderwerp van dit proefschrift.

## Theoretische beschrijving

Om goed te kunnen begrijpen hoe een plasmonische keten een optisch signaal kan geleiden en welke parameters daarbij van invloed zijn, is het van belang om een degelijke theoretische beschrijving van het systeem te kunnen geven. Aangezien plasmonica volledig door Maxwells vergelijkingen beschreven kan worden, ligt het voor de hand om een commercieel softwarepakket te gebruiken die deze vergelijkingen voor elke geometrie kan oplossen. Echter, de grote variatie in de sterkte van het elektrische veld en de sterk frequentie afhankelijk respons

van metalen nanodeeltjes, maken het erg moeilijk om nauwkeurige resultaten te behalen. Daarnaast is het vaak lastig om de belangrijke natuurkundige aspecten te extraheren uit de grote hoeveelheid data die dit type simulaties genereert.

Om deze reden hebben wij er voor gekozen om gebruik te maken van een sterk vereenvoudigde beschrijving van het systeem: de punt-dipool benadering. In dit model wordt elk nanodeeltje slechts beschreven door een dipool met een bepaald dipoolmoment, dat wil zeggen, een plus en min lading op een bepaalde afstand van elkaar. De grootte van het dipoolmoment is frequentie-afhankelijk en heeft een maximum op de plasmonresonantie. Uiteraard is grote zorg besteed aan het controleren van de validiteit van deze benadering. Binnen de punt-dipool benadering kan de koppeling tussen verschillende nanodeeltjes eenvoudig beschreven worden met behulp van dipool-dipoolinteracties. Daarnaast is het ook mogelijk om de invloed van de omgeving van de deeltjes mee te nemen, bijvoorbeeld die van het materiaal waardoor ze omgeven worden, maar ook de invloed van een oppervlak of een gelaagde structuur. Dit is erg belangrijk omdat in werkelijkheid de nanodeeltjes altijd op een oppervlak moeten rusten en het is bekend dat de aanwezigheid van een oppervlak een significante invloed heeft op de optische eigenschappen van nanodeeltjes. Deze invloed is bijzonder sterk in het geval van een metalen oppervlak. De reden hiervoor is niet alleen dat een metalen oppervlak een spiegelende werking heeft, en het deeltje dus interactie heeft met zichzelf via de spiegel, maar vooral omdat op het metalen oppervlak ook plasmonen aangeslagen kunnen worden. Het plasmon van een metalen nanodeeltje zal dan koppelen met het plasmon van het oppervlak, met als gevolg een sterke verandering van de optische eigenschappen van het nanodeeltje.

Wanneer een aantal metalen nanodeeltjes sterk met elkaar koppelt, wat het geval is in een plasmonische keten, dan worden de optische eigenschappen van de keten niet meer bepaald door de som van de individuele plasmonresonanties, maar gaat het om de collectieve plasmonresonanties van het hele systeem. Elk van deze resonantiefrequenties correspondeert met een bepaalde faserelatie tussen de deeltjes, bijvoorbeeld alle dipolen oscilleren in-fase, de ene helft oscilleert met een tegengestelde fase als de andere helft, etc. Dit worden de collectieve toestanden van de keten genoemd. Het uitrekenen van de resonantiefrequenties voor al deze toestanden resulteert in een zogenaamde dispersierelatie en geeft een volledige beschrijving van de optische eigenschappen van de keten. Uit een dispersierelatie kan men niet alleen afgeleiden welke toestanden aangeslagen worden door een bepaalde frequentie, maar ook hoe snel de excitatie zich zal

voortbewegen en hoe snel hij zijn energie zal verliezen.

## Dit proefschrift

Zoals de titel van het proefschrift aangeeft hebben wij ons gericht op het beschrijven van “energietransport en plasmondispersie in lineaire ketens van metalen nanodeeltjes”. In de bovenstaande secties is uitgelegd dat een plasmon-excitatie zich door een keten van metalen nanodeeltjes kan voortbewegen. Dit betekent dat de energie van het plasmon, dat wil zeggen de bewegingsenergie van de elektronen en de potentiële energie van de nanodeeltjes, worden getransporteerd langs de keten. Niet alle collectieve toestanden van de keten zijn even geschikt om gebruikt te worden voor energietransport: voor bepaalde frequenties zal het transport heel efficiënt verlopen, terwijl voor andere nagenoeg geen energie het einde van de keten bereikt. Dit wordt veroorzaakt door de dispersie van de collectieve plasmontoestanden en daarom is het van belang om de dispersierelaties van het systeem goed te begrijpen.

In hoofdstuk 2 van dit proefschrift hebben we de efficiëntie van het transport van een optisch signaal door een plasmonisch keten bestudeerd. In het bijzonder hebben we gekeken naar de invloed van een oppervlak onder de keten. In de meeste theoretische beschrijvingen zijn plasmonische ketens in de vrije ruimte beschouwd, terwijl in een experiment de deeltjes altijd op een oppervlak moeten rusten. Een belangrijk verlieskanaal in een plasmonische keten is straling, de deeltjes koppelen niet alleen met elkaar maar zullen ook een elektrisch veld produceren in de richting loodrecht op de keten. Om deze reden hebben we gekeken naar de invloed van een spiegellend oppervlak onder de keten, zodat een gedeelte van de stralingsverliezen gereflecteerd wordt en terug komt bij de keten. Het blijkt dat dit inderdaad een positieve invloed op de efficiëntie heeft. Echter, de efficiëntie gaat nog verder omhoog als een zilveren oppervlak gebruikt wordt. Dit is verrassend omdat zilver zeker geen perfecte spiegel is en dus behoorlijk veel elektrisch veld zal absorberen in plaats van reflecteren. De reden voor de toename in efficiëntie is dat op het zilveren oppervlak ook een plasmon resonantie kan worden aangeslagen. De plasmonen in de keten van nanodeeltjes koppelen met het plasmon van het zilveren oppervlak en zorgen samen voor een efficiënt energietransport.

In hoofdstuk 3 is de koppeling tussen de plasmonen van een keten van metalen nanodeeltjes en die van een metalen oppervlak verder bestudeerd. Door het

uitrekenen van de dispersierelaties van het systeem, konden we de menging van de plasmonen van de keten en van het oppervlak bestuderen als functie van de plasmafrequentie van het metalen oppervlak. Hoe kleiner het verschil tussen de plasmonresonanties van het oppervlak en van de keten, des te sterker de menging tussen beide toestanden. Het combineren van het concept van plasmon hybridisatie en de symmetriebreking die het oppervlak induceert, maakt het mogelijk om gekoppelde toestanden helder te karakteriseren. In het geval van sterke koppeling tussen keten en oppervlak, kunnen voor dezelfde geometrie toestanden gevonden met een erg hoge groepssnelheid, een groepssnelheid van bijna nul, en zelfs een negatieve groepssnelheid. Voor het laatste geval laten we aan de hand van Poynting vector berekeningen zien dat het hier optische toestand gaat met een negatieve brekingsindex.

Zowel in hoofdstuk 2 als in hoofdstuk 3 tonen we aan dat, voor een plasmonische keten boven een oppervlak, de toestanden met een polarisatie langs de keten gekoppeld zijn met de toestanden waarbij de polarisatie loodrecht op het oppervlak staat. In hoofdstuk 4 maken we van dit feit gebruik om een systeem zo te ontwerpen dat de plasmonische toestanden elliptisch gepolariseerd zijn. Dit is interessant omdat elliptisch gepolariseerde dipolen in staat zijn om alleen plasmonen op het oppervlak aan te slaan die in één bepaalde richting propageren. In eerdere onderzoeken werd het nanodeeltje altijd elliptisch gepolariseerd door het aan te stralen met een bundel met de gewenste polarisatie. Het voordeel van het systeem dat wij voorstellen is dat de ellipticiteit een natuurlijke eigenschap van het systeem is. Het directioneel aanslaan van plasmonen op het oppervlak is daardoor onafhankelijk van de externe bron.

Tot slot, in hoofdstuk 5, beschouwen we een zeer lange plasmonische keten bestaande uit 4000 nanodeeltjes in de vrije ruimte. Opnieuw hebben we gekeken naar de efficiëntie van energietransport door de keten. Echter, in dit geval niet als functie van de frequentie, maar als functie van de tijd. Door het eerste deeltje van de keten aan te slaan met een korte laserpuls en de propagatie van het plasmon te volgen over de tijd, hebben we bepaald wat de snelheid is waarmee het plasmon door keten beweegt. Het blijkt dat voor elke excitatie twee verschillende signalen door keten lopen. In de eerste plaats het signaal dat gevormd wordt door de collectieve plasmonen van de keten, met de daarbij behorende snelheid en demping, maar ook een signaal dat met de lichtsnelheid door de keten beweegt en zich uitbreidt in de ruimte, zonder te dempen. Dit laatste signaal is een zogenaamde precursor, een signaal dat wordt gevormd door verstrooiing rond de

deeltjes, nog voordat het plasmon aangeslagen is. Doordat de verstrooiing een instantaan effect is, kan het zich voortplanten met de snelheid van het licht en zonder te dempen, het beweegt zo snel dat de elektronen van de nanodeeltjes het signaal niet kunnen volgen. De intensiteit van de precursor is laag, maar verderop in de keten speelt hij een dominante rol doordat hij zijn energie veel minder snel verliest dan het collectieve plasmon signaal. Voor lange plasmonische ketens moet daarom zeker rekening gehouden worden met dit signaal. Daarnaast is het, gezien zijn hoge snelheid en geringe verval, de moeite waard om te verkennen of dit signaal als informatiedrager gebruikt kan worden binnen de nano-optica.



